

DOCKET NO.: 1 6US0PCT

09/581560  
534 Rec'd PCT/PTC 17 JUL 2000

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Bernd BRUCHMANN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP98/08383

INTERNATIONAL FILING DATE: 18 DECEMBER 1998

FOR: DIISOCYANATES WITH ALLOPHANATE GROUPS DERIVED FROM  
ALICYCLIC ALCOHOLS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
GERMANY	198 01 322.1	16 JANUARY 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP98/08383**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

Norman F. Oblon

Attorney of Record

Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

WILLIAM E. BEAUMONT

REGISTRATION NUMBER 30,996

(703) 413-3000

Fax No. (703) 413-2220

(OSMMN 1/97)



## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/58/800



REC'D 24 FEB 1999

WIPO PCI

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EJKU

**Bescheinigung**

EP 98/08383

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat  
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet  
von alicyclischen Alkoholen"

am 16. Januar 1998 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-  
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-  
bole C 07 C, C 07 D und C 08 G der Internationalen Patent-  
klassifikation erhalten.

München, den 26. Oktober 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Joost

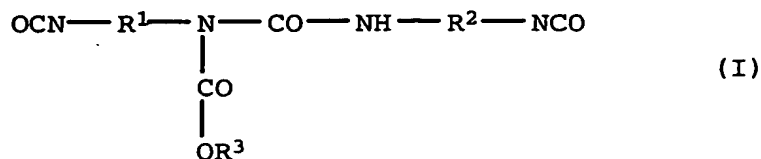
Zeichen: 198 01 322.1

N 10.12.99

## Patentansprüche

1. Diisocyanate der Formel (I),

5

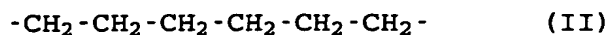


10

in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

 $\text{R}^1, \text{R}^2$ : beide Reste ein Rest der Formel (II)

15

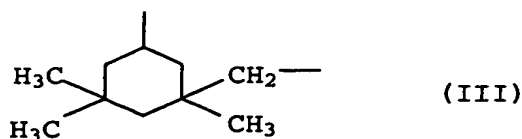


(Diisocyanate Ia)

20

ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



(Diisocyanate Ib)

30

beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic),

35

$\text{R}^3$ : - ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methyleneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

45

455/97 Wa/an 15.01.1998

lwa

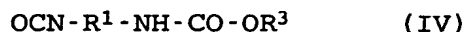
2. 

ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

2. Diisocyanate nach Anspruch 1, bei denen der Rest R<sup>3</sup> von einem Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon abgeleitet ist.

3. Mischungen enthaltend

- Diisocyanate (Ia), (Ib) und/oder (Ic),
- Urethane der Formel (IV)

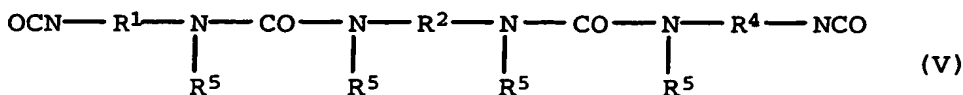


in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup> ein Rest der Formel (II) oder (III)

R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

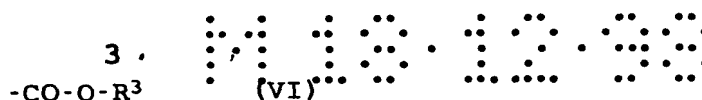
- Diisocyanate der Formel (V),



in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> die für R<sup>1</sup> in Formel (I) angegebene Bedeutung,

R<sup>5</sup> 2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI



sind, wobei die Reste  $R^5$  mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit  $R^2$  getrennt sind und

- 5
- Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat (Monoisocyanurate VII).
- 10 4. Mischungen nach Anspruch 3, wobei das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10 beträgt.
- 15 5. Mischungen nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Anteil an Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat weniger als 0,5 Gew.-% beträgt.
- 20 6. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 5, wobei die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) 10 bis 100 Gew.-% ausmacht.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (i) Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem
- 5 oder 6 gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder
  - $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morpholinrest, wobei die beiden letztgenannten Reste über das
- 30
- 35
- 40
- 45

4.

N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden sind,

- 5 wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1,5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,
- (ii) den Katalysator deaktiviert und
- 10 (iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung so lange durchführt, bis das erhaltene Umsetzungsprodukt nach der Entfernung von noch gegebenenfalls vor-
- 15 handenem nicht umgesetzten Isophorondiisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat eine Viskosität von 100 bis 10000 mPas, gemessen nach ISO 3219, Anhang B aufweist.
9. Zwei-Komponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt (A-Komponente), sowie eine Verbindung der Formel (I) (B-Komponente).
- 20
10. Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 25
- eine Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9 durch Vermischung der Komponenten (A) und (B) herstellt und
  - 30 - die Beschichtungszusammensetzung innerhalb von 12 h nach deren Herstellung auf einen Gegenstand flächig aufträgt.
11. Beschichtete Gegenstände hergestellt nach Anspruch 10.

35

40

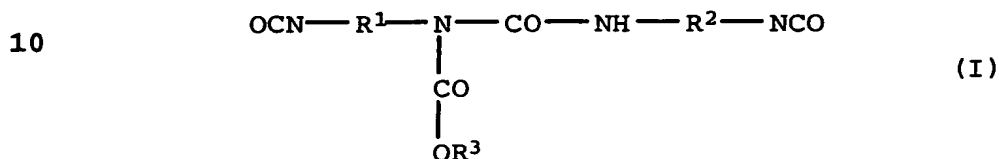
45



Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet von alicyclischen Alkoholen

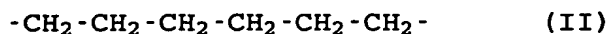
## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)



15 in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : beide Reste ein Rest der Formel (II)

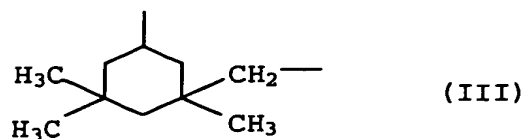


20

(Diisocyanate Ia)

ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



30

(Diisocyanate Ib)

beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic).

35  $\text{R}^3$ : ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden

45



2. 1. 2. 3. 4.

letzten genannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung Isocyanat-Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Isocyanate enthalten. Beschichtungsverfahren, bei denen diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel eingesetzt werden sowie die nach diesen Verfahren hergestellten beschichteten Gegenstände.

10 Vernetzende Polyisocyanate und Bindemittelkomponenten mit gegen-  
über Isocyanaten reaktiven Gruppen sind z.B. in Form von 2-K-Lak-  
ken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Poly-  
urethan, 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, S.  
540 bis 561). Diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel enthalten  
15 als Bindemittel beispielsweise ein polymeres Polyol und als  
Vernetzerkomponente (Härter) eine Verbindung mit mehreren freien  
Isocyanatgruppen.

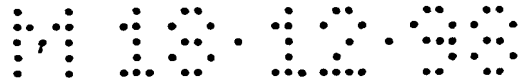
Die Gebrauchseigenschaften von Lacken, deren polymere Bindemittel mit den Isocyanaten vernetzt wurden, sind gegenüber Systemen mit niedermolekularen Bindemitteln deutlich verbessert. Dies betrifft insbesondere Gebrauchseigenschaften wie

- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schlägen oder Abrieb
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z.B. in Form von Wasserdampf) und verdünnten Chemikalien
- Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen.

35 Es wird erwartet, daß die Härter nicht nur den ausgehärteten Lacken die vorgenannten Gebrauchseigenschaften verleihen, sondern auch die verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Lacke vor deren Auftrag verbessert oder zumindest möglichst wenig beeinträchtigt.

40

Damit die Lacke problemlos mit üblichen Verfahren, z.B. durch Aufsprühen auf die zu beschichtende Oberfläche, aufgetragen werden können, sollen die Lacke eine begrenzte Viskosität aufweisen. Lacke auf Basis von 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln enthalten 45 deshalb üblicherweise Lösungsmittel. Der hohe Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet jedoch Probleme, da die Verarbeiter der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergreifen müssen, um zu ver-

3. 

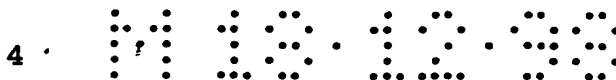
- meiden, daß die Lösungsmittel, die beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, in die Atmosphäre gelangen. Es wurden deshalb Härter gesucht, die die Viskosität der Bindemittel-haltigen Komponente möglichst wenig erhöhen oder sogar besser noch er-
- 5 niedrigen. Selbstverständlich dürfen diese Härter selbst bei Raumtemperatur keine nennenswerte Flüchtigkeit aufweisen, wie dies bei handelsüblichen monomeren Isocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat der Fall ist.
- 10 Weiterhin sollen die 2-Komponenten-Beschichtungsmittel nach der Applikation möglichst rasch aushärten, so daß die beschichteten Gegenstände nach dem Auftrag rasch weiterverarbeitet oder benutzt werden können.
- 15 Polyisocyanate, die Allophanat- und Biuretgruppen enthalten, sind beispielsweise aus der EP-A-496208, 524501 und 566037 bekannt und werden dort für den Einsatz als Härter in 2-Komponenten-Beschichtungssystemen empfohlen. Als Aufbaukomponenten kommen aliphatische Monoalkohole und alle üblichen Isocyanate in Betracht. Die
- 20 Aufbaukomponenten aus der Gruppe der cyclischen Monoalkohole bzw. Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat finden sich in diesen Schriften lediglich im Rahmen von Aufzählungen der geeigneten Isocyanat- und Alkoholkomponenten, die in Form von Listen zusammengefaßt sind. Wie aus dem experimentellen Teil dieser
- 25 Schriften hervorgeht, liegt der Schwerpunkt auf Polyisocyanaten mit Allophanat- und Biuretgruppen, die sich von nicht-cyclischen Alkoholen ableiten.

- Die aus diesen Alkoholen abgeleiteten Allophanate weisen insbesondere den Nachteil auf, daß die damit hergestellten 2-K-Beschichtungssysteme relativ langsam aushärten und auch nach vollständiger Aushärtung eine für manche Anwendungszwecke noch zu geringe Oberflächenhärte aufweisen.

- 35 Aus der DE-A-4229183 sind Urethangruppen- und Isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate mit niedriger Viskosität bekannt. Zu deren Herstellung werden z.B. cycloaliphatische Alkohole wie Cyclohexanol mit einem Isocyanurat des Hexamethylen-diisocyanats zum entsprechenden Urethan umgesetzt.

40

- Die Eigenschaften der dort offenbarten Härter befriedigen zwar meist die üblichen Anforderungen, die bezüglich der verarbeitungstechnischen Eigenschaften der unausgehärteten flüssigen Lacksysteme, die diese Härter enthalten, und der Gebrauchseigenschaften der mit den Lacken hergestellten Beschichtungen gestellt
- 45 werden. Bezüglich der Viskosität der Lacksysteme, deren Aushärtungsgeschwindigkeit sowie der Härte der damit hergestellten



Beschichtungen erscheinen die Härter allerdings noch verbesserungsbedürftig.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen der Formel 5 (I), Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Verbindungen enthalten sowie Gegenstände, die mit diesen 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln beschichtet sind, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Diisocyanate der Formel (I) leiten sich 10 bevorzugt von Alkoholen wie Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon ab.

15 Im allgemeinen lassen sich diese Diisocyanate herstellen, indem man

(i) Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem

20

- 5 oder 6 gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

25

- einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden ist,

30

35

wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1.5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

40

(ii) den Katalysator deaktiviert und

45 (iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.

5.

Das molare Mischungsverhältnis der HDI/IPDI-Mischungen liegt bevorzugt bei 0,1:1 bis 10:1.

Die Umsetzung kann beispielsweise auf die Weise vorgenommen werden, wie sie in der EP-A-524501 beschrieben ist.

Als Katalysatoren dienen beispielsweise quartäre Ammoniumsalze, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat.

10 Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 150°C durchgeführt.

Die Reaktion wird beendet, indem man die Reaktionsmischung abkühlt und den Katalysator entfernt, thermisch zersetzt oder ein  
15 geeignetes Mittel zusetzt, das den Katalysator deaktiviert. Hierzu sind beispielsweise Säuren wie p-Toluolsulfonsäuren, Dibutylphosphat oder Di-(2-Ethylhexyl)phosphat geeignet.

Nach Beendigung der Reaktion destilliert man im allgemeinen unum-  
20 gesetztes Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, bevorzugt bis zu einem Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-%, ab.

Das Umsetzungsprodukt, das im wesentlichen frei von Isophorondiisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat ist, weist im allgemeinen  
25 eine Viskosität von 100 bis 10000, bevorzugt von 150 bis 6000 mPas, gemessen nach ISO 3219, auf.

Nach diesem Verfahren erhält man im allgemeinen Mischungen, in denen neben den Diisocyanaten (Ia), (Ib) und/oder (Ic),

30 - Urethane der Formel (IV)

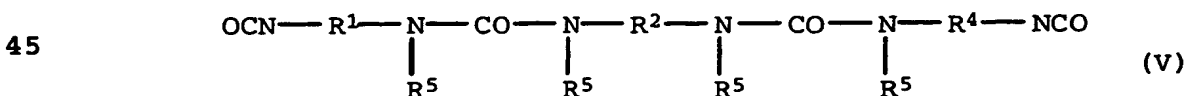


35 in der die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  die folgende Bedeutung haben können:

$\text{R}^1$  ein Rest der Formel (II) oder (III),

40  $\text{R}^3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),



6.

in der die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die folgende Bedeutung haben können:

- 5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  die für  $R^1$  Formel (I) angegebene Bedeutung,  
 $R^5$  2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI



- 10 sind, wobei die Reste  $R^5$  mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit  $R^2$  getrennt sind und

- 15 - Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat, enthalten sein können.

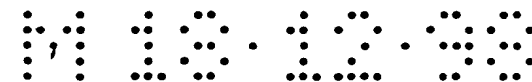
In diesen Mischungen beträgt im allgemeinen

- 20 - der Anteil der Summe der Diisocyanate (Ia), (Ib) und (Ic) 5 bis 100 Gew.-%  
 - der Anteil der Urethane der Formel (IV) 0 bis 20 Gew.-%,  
 25 - der Anteil der Diisocyanate der Formel (V) 0 bis 30 Gew.-% und der  
 - der Anteil der Isocyanurate, aufgebaut aus je 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat 0 bis 65 Gew.-%.  
 30

Vorzugsweise beträgt das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10.

- 35 Die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) macht bevorzugt 10 bis 100 Gew.-% aus.

- Aus diesen Mischungen lassen sich, falls gewünscht, die erfindungsgemäßen Diisocyanate einfach durch bekannte Trennmethode  
 40 wie die Gelpermeationschromatographie isolieren. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht erforderlich, sofern diese Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), in Form der vorgenannten Mischungen als Vernetzer in 2-Komponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln eingesetzt  
 45 werden.

7. 

Die Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic) und die vorgenannten Mischungen, die diese Diisocyanate enthalten, eignen sich insbesondere als B-Komponente bei der Herstellung von 2-Komponenten-Beschichtungsmassen, die als A-Komponente eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt, bevorzugt ein hydroxyfunktionelles Polymer (A), enthalten.

Bei den hydroxyfunktionellen Polymeren (A) handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl-(meth)-acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z.B. sogenannte Jeffamine, d.h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Neben den vorstehend aufgeführten A- und B-Komponenten können in den 2-Komponenten-Beschichtungsmittel weiterhin sonstig Polyisocyanate und Verbindungen mit gegenüber Polyisocyanaten reaktions-

8. 

fähigen Gruppen enthalten sein, wie sie üblicherweise in Zweikomponenten-Beschichtungsmassen vorhanden sind.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis, gebildet aus der Summe der Isocyanatgruppen in den B-Komponenten gegenüber der Summe der mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente (A) 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,7:1 bis 1,3:1. ganz besonders bevorzugt 1:1.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können weiterhin noch organische Lösemittel, z.B. Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon enthalten. Mit Lösemittel wird die zur Verarbeitung, d.h. zum Auftragen auf Substrate, gewünschte niedrige Viskosität der Beschichtungsmasse eingestellt.

Die Beschichtungsmassen können natürlich weitere, in der Beschichtungstechnologie übliche Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel etc. enthalten.

Sie können weiterhin Katalysatoren für die Urethanbildung, z.B. Dibutylzinndilaurat, enthalten.

Die Herstellung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel kann in bekannter Weise erfolgen. Gewöhnlich werden die A- und die B-Komponente vor dem Auftrag der Beschichtungsmittel auf ein Substrat gemischt. Die Vermischung erfolgt üblicherweise 0 bis 8 h vor dem Auftrag. Mit Lösungsmittel kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Die Polyurethanbeschichtungsmittel können in üblicher Weise durch Spritzen, Gießen, Walzen, Streichen, Rakeln etc. auf Substrate flächig aufgebracht werden.

Die Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere für Werkstücke mit Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen oder Glas.

Die gemäß diesen Verfahren beschichteten Gegenstände weisen eine Oberfläche mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer hohen Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit auf. Diese Eigenschaften werden mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln schon nach besonders kurzer Härungszeit erreicht.

9. 11. 19. 12. 1999

## Experimenteller Teil

## A. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate

5

## A.1 Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate aus HDI und Monoalkoholen, sowie Vergleichsbeispiele

- 10 Hexamethylen-diisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat
- 15 zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomeren HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.
- 20 Der HDI-Restmonomergehalt lag danach unter 0,2 Gew.%.  
Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

## 25 A.2 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus IPDI und Cyclohexanol

- 30 6 mol IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1,2 mol (20 mol%) Cyclohexanol zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 70°C, gab 800 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des in A.1 genannten Katalysators zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 27 Gew.% durch Zugabe von 1000 Gew.ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)phosphat. Das
- 35 Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomeren IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.

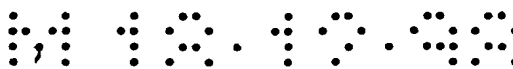
- 40 Das feste Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 15,4 % und einen Erweichungspunkt bei 43°C.

## A.3 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus einer IPDI-HDI-Mischung und Cyclohexanol

- 45 Eine Mischung aus 4 mol HDI und 1,5 mol IPDI wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und mit 1,1 mol (20 mol%) Cyclohexanol versetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C,



10.



gab 650 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 31 Gew.% durch Zugabe von 800 Gew ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomeren IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.

Das Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 17,1 % und eine Viskosität bei 25°C von 4310 mPas.

B. Herstellung und Prüfung von Klarlacken aus den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate wurden exemplarisch mit einem hydroxifunktionellen Acrylatharz (Lumitol® H 136, BASF) sowie verschiedenen Polyisocyanathärtern (Vergleichslack 1: Basonat® HI 100, BASF, Vergleichslack 12: Allophanat auf Basis HDI mit 20 mol% Ethylhexanol) entsprechend den stöchiometrischen OH/NCO-Verhältnissen gemischt und bei Bedarf zur Beschleunigung der Aushärtung mit Dibutylzinndilaurat (DBTL, Merck) katalysiert. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. Die Verarbeitungszeiten der Lacke wurden anhand der Katalysatordosierung so eingestellt, daß Trocknungszeiten von ca. 1 h erreicht wurden. Mit einem Filmziehrahmen wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden 7 Tage unter Normklima gehärtet. Die Festgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt.

Die mit den erfindungsgemäßen Vernetzern hergestellten Lacke weisen gegenüber einem Standardisocyanat (Lack-Nr.1 Vergl.) verbesserte Lackfestgehalte, bzw. einen geringeren Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) auf. Das bedeutet, daß man, um Lacke mit gleicher Viskosität zu erhalten, im Fall der mit den erfindungsgemäßen Isocyanaten hergestellten Lacke weniger Lösungsmittel benötigt.

Gegenüber einem aus nicht-cycloaliphatischen Alkoholen aufgebauten Allophanat weisen die erfindungsgemäßen Lacke eine deutlich höhere Anfangs- und Endhärte auf (vgl. Tab. 4, Lack-Nr. 12 (Vergleichsvers.) mit den erfindungsgemäßen Lacken). Bei Verwendung von N-Alkyl-Hydroxypiperidin erübrigt

11. 

sich zudem der Zusatz eines Katalysators zur Aushärtung der Beschichtungsmittel.

5 Alle Lacke zeigen darüber hinaus eine gute Flexibilität, Haftung sowie eine gute Kratzbeständigkeit.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte aus HDI und Monoalkoholen

10	Versuch Nr.	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol %)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.%)	NCO-Gehalt nach Destillation (Gew.%)	Viskosität bei 25°C (mPas)
	1	Cyclohexanol	5	40,2	20,7	1220
	2	Cyclohexanol	10	36,9	19,5	1120
	3	Cyclohexanol	15	35,7	18,3	890
	4	Cyclohexanol	20	34,1	17,4	770
15	5	Cyclopentanol	5	40,1	21,0	980
	6	Cyclopentanol	10	38,2	19,8	660
	7	Cyclopentanol	15	36,8	18,3	610
	8	Cyclopentanol	20	34,6	17,1	650
	9	Cyclohexan-methanol	20	35,8	16,0	360
20	10	Cyclopentan-methanol	20	35,0	18,6	560
	11	3,3,5-Trimethylcyclohexan	10	36,2	18,3	1830
	12	3,3,5-Trimethylcyclohexan	20	32,2	15,9	1620
	13	Menthol	20	34,6	14,5	1330
	14	Norborneol	10	35,8	19,0	1810
25	15	Norborneol	20	33,0	16,9	1320
	16	N-Methyl-4-hydroxypiperidin	10	36,0	12,9	1320
	17	N-Methyl-4-hydroxypiperidin	20	29,0	10,0	3340
30	18	4-(2-Hydroxyethyl)morpholin	5	39,1	18,3	4550
	19	4-(2-Hydroxyethyl)morpholin	20	28,1	15,3	3580
	20	N-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon	20	32,3	16,2	2020
35	21(Vergleich)	n-Butanol	20	33,5	18,3	273
	22(Vergleich)	2-Ethylhexanol	20	31,2	16,5	343

40

45

12

Tabelle 2: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik

5	Lackzusammensetzung							
	Lack	1 (Vgl.)	2	3	4	5	6	7
	Polyisocyanat (Tab.1)	HI 100	5	6	7	1	2	3
	Alkohol	—	Cyclopentanol			Cyclohexanol		
	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136
10	% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Lackhärte							
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]							
	nach 5h	20	16	17	17	25	20	20
15	7d RT+15h 60°C	143	139	142	144	141	140	141
	Flüchtige organische Bestandteile							
	VOC g/l	512	498	485	485	505	496	486

Tabelle 3: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik

20	Lackzusammensetzung					
	Lack	1 (Vgl.)	8	9	10	
	Polyisocyanat (Tab.1)	HI 100	11	14	16	
	Alkohol	—	3,3,5-Tri-methylcyclo-hexan	Norbor-neol	N-Me-thyl-4-hydro-xy-piperidin	
25	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136	
	% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	—	
30	Lackhärte					
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]					
	nach 5h	20	13	13	111	
	7d RT+15h 60°C	143	144	140	130	
35	Flüchtige organische Bestandteile					
	VOC g/l	512	495	492	477	

1) fest auf fest

40

45

13

Tabelle 4: Verbesserte Trocknungszeiten gegenüber niederviskosen Produkten nach Stand der Technik (vergleichbare VOC-Werte)

5	Lackzusammensetzung				
	Lack	12(Vgl.)	13	14	15
	Polyisocyanat (Tab.1)	22	4	19	17
	Alkohol	2-Ethylhexanol	Cyclohexanol	N-(2-Hydroxyethyl)morpholin	N-Methyl-4-hydroxypiperidin
10	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136
	% DBTL f.a.f.	0,1	0,1	0,1	—
15	Lackhärte				
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]				
	nach 5h	10	18	25	112
	7d RT+15h 60°C	117	136	135	135
20	Flüchtige organische Bestandteile				
	VOC [g/l]	477	476	494	475

Lumitol H 136: Festgehalt = 70 %, OHZ = 135

Basonat HI 100: HDI-Polyisocyanat, Viskosität ca. 3000 mPas,  
Festgehalt = 100 %, NCO = 22 %

25

30

35

40

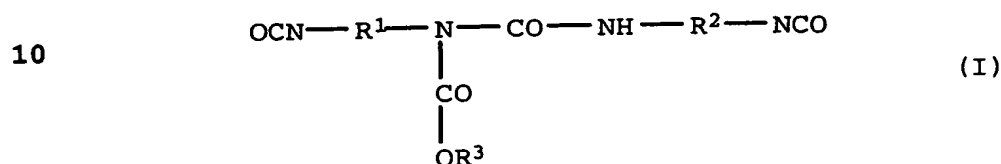
45



Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet von alicyclischen Alkoholen

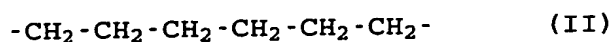
## 5 Zusammenfassung

Diisocyanate der Formel (I),



15 in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : - beide Reste ein Rest der Formel (II)

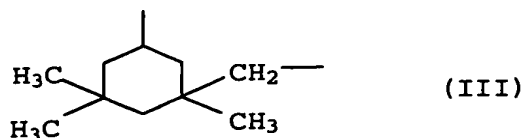


20

(Diisocyanate Ia)

- ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



30

(Diisocyanate Ib)

- beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic)

35  $\text{R}^3$ : - ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methyleneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

- ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methyleneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert

45

2

sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45